

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 f

C 08 g, 31/24

52

Deutsche Kl.:

12 o, 26/03

39 b5, 31/24

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1812564

Aktenzeichen: P 18 12 564.9

Anmeldetag: 4. Dezember 1968

Offenlegungstag: 18. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Silylsubstituierte Carbamidsäurederivate

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Göltz, Dr. Hans-Dietrich, 5000 Köln-Stammheim;
Simmler, Dr. Walter, 5074 Odenthal-Schlinghofen

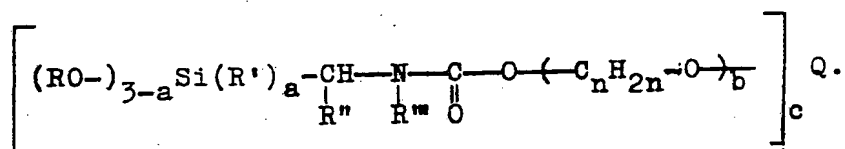
Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1812564

LEVERKUSEN-Bayerwerk 3. Dezember 1968
Patent-Abteilung H/By

Silylsubstituierte Carbamidsäurederivate

Die Erfindung betrifft neue carbofunktionelle Organosilane, die man als Carbamidsäureester auffassen kann, entsprechend der Formel



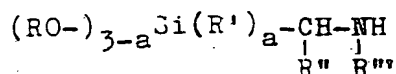
Darin, wie auch in sämtlichen nachfolgenden Formeln, ist

- R ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest,
- R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
- R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,
- R''' ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aralkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
- Q ein ein- bis sechswertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen,
- a = 0, 1, 2 oder 3,
- n = 2, 3 oder 4,
- b = null oder eine der ganzen Zahlen von 1 bis 200,
- c = Wertigkeitszahl von Q,

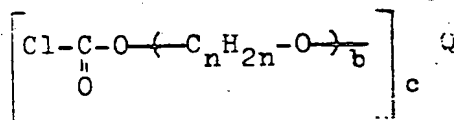
wobei diese Reste und Zahlenwerte an jeder Stelle einer Molekel unabhängig voneinander gewählt sind.

009825/2117

Zur Herstellung dieser Verbindungen verfährt man erfindungsgemäß in der Weise, daß man ein Aminomethylsilanderivat der Formel



mit einem Chlorameisensäureester der Formel



in Gegenwart eines tertiären Amins bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, umgesetzt.

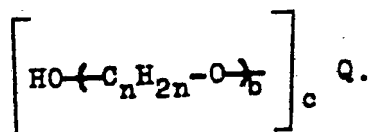
Vorzugsweise ist für diese Umsetzung eine Temperatur zwischen 50 und 120°C zu wählen. Das tertiäre Amin, beispielsweise Triäthylamin oder Pyridin, dient zur Säurebindung. Als inertes Lösungsmittel läßt sich zum Beispiel Toluol oder Cyclohexan verwenden.

Die Produkte eignen sich als Haftung vermittelnde Zwischenschichten auf silicatischen Oberflächen, die mit Kunststoffen, z.B. Polyurethanen, überzogen werden, ferner als grenzflächenaktive Agentien und als Vorprodukte zur Herstellung von Organopolysiloxanharzen.

Le A 11 910

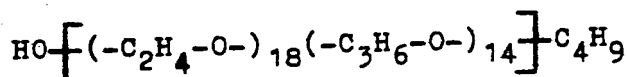
009825/2117

Die zur Herstellung der neuen Produkte verwendeten Chlorameisensäureester erhält man nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Phosgen mit Hydroxylverbindungen der Formel

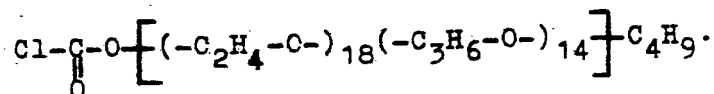


So läßt sich der in einem der nachfolgenden Beispiele verwendete Ester folgendermaßen herstellen:

In 700 g eines Polyoxyäthylenoxypropylenmono-n-butyläthers, dessen Zusammensetzung im Mittel der Formel



entspricht, leitet man unter Rühren 64 g Phosgen, das sich unter Temperaturanstieg auf 35°C löst. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang auf 80°C und befreit es bei dieser Temperatur durch Druckminderung auf 12 bis 14 Torr von überschüssigem Phosgen. Diese Behandlung beendet man, wenn der durch wiederholte Titration ermittelte Chlorgehalt des Reaktionsproduktes sich nicht mehr verringert. Das hinterbleibende hellbraune Öl hat im Mittel die Zusammensetzung eines Chlorameisensäurepolyglykolesters der Formel

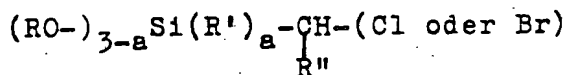


Die Aminomethylsilanderivate werden nach ebenfalls bekannter Methode durch Umsetzung eines Chlor- oder Brommethylsilanderivats

009825/2117

Le A 11 910

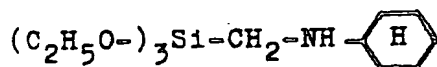
der Formel



mit Ammoniak oder einem Amin der Formel $R'''NH_2$ hergestellt. Unter diesen Aminen sind besonders solche mit Siedepunkten oberhalb $50^\circ C$ vorteilhaft, weil sie sowohl als Komponente des zu gewinnenden Reaktionsproduktes wie auch als Säurebinder und als Verdünnungsmittel fungieren können.

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Aminomethylsilanderivate lassen sich in folgender Weise herstellen:

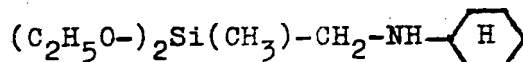
1) Ein Gemisch von 600 g (2,83 Mol) Chlormethyltriäthoxysilan und 1680 g (17 Mol) Cyclohexylamin erhitzt man 2 Stunden lang auf $100^\circ C$, filtriert das ausgefallene Aminsatz nach Erkalten ab und gewinnt durch fraktionierte Destillation des Filtrats das N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan



mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4395$, das bei 14 Torr zwischen 145 und $150^\circ C$ siedet.

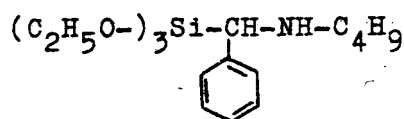
2) Zu 323 g (3,2 Mol) Cyclohexylamin gibt man allmählich unter Rühren 227 g (1 Mol) Methyl-(brommethyl)-diäthoxysilan, wobei die Temperatur auf ungefähr $65^\circ C$ ansteigt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden lang auf $100^\circ C$ und filtriert das ausgefallene Aminsatz nach Erkalten ab. Durch fraktionierte Destillation des Filtrats erhält man bei 1,5 Torr

zwischen 105 und 110°C das N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-
methyldiäthoxysilan



mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4460$.

3) Zu 136 g (1,86 Mol) n-Butylamin gibt man bei ungefähr 60°C tropfenweise 103,5 g (0,31 Mol) α-Brombenzyltriäthoxysilan, das sich in bekannter Weise durch Bromieren von Benzyltrichlorsilan und nachfolgende Äthanolyse herstellen läßt. Danach erhitzt man das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluß und befreit es von überschüssigem Amin durch Druckminderung auf 15 Torr und Erhitzen bis auf 80°C. Den Rückstand löst man in 100 cm³ wasserfreien Cyclohexans, filtriert das ausgefallene Butylammoniumbromid ab und erhält durch fraktionierte Destillation bei 0,03 Torr zwischen 100 und 105°C das α-(Butylamino)-benzyltriäthoxysilan der Formel



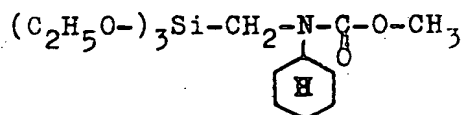
als farblose Flüssigkeit mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4705$

Beispiel 1

Man löst 82,5 g (0,3 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan und 34 g (0,34 Mol) Triäthylamin in 250 cm³ Toluol und gibt dazu, während man die Temperatur der Lösung durch Kühlung mit einem Eisbad zwischen 20 und 40°C hält, 28,5 g (0,3 Mol)

009825/2117

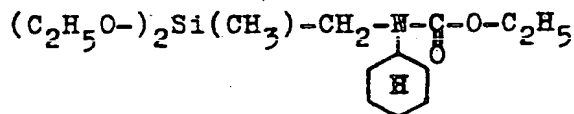
Chlorameisensäuremethylester. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden unter Rückfluß und filtriert das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid nach Erkalten ab. Aus dem Filtrat gewinnt man durch fraktionierte Destillation bei 0,25 Torr zwischen 107 und 112°C den N-Cyclohexyl-N-(triäthoxysilylmethyl)-carbamidsäuremethylester der Formel



mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4505$.

Beispiel 2

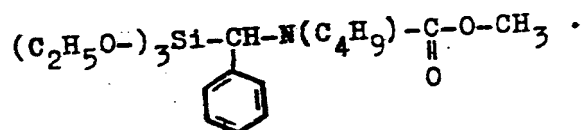
Man löst 98 g (0,4 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-methyldiäthoxysilan und 44 g (0,44 Mol) Triäthylamin in 250 cm³ Toluol und gibt dazu im Verlauf von 15 Minuten 45,8 g (0,42 Mol) Chlorameisensäureäthylester. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden unter Rückfluß und filtriert das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid nach Erkalten ab. Durch Destillation des Filtrats über eine Kolonne gewinnt man bei 0,1 Torr zwischen 96 und 100°C den N-Cyclohexyl-N-(methyldiäthoxysilylmethyl)-carbamidsäureäthylester der Formel



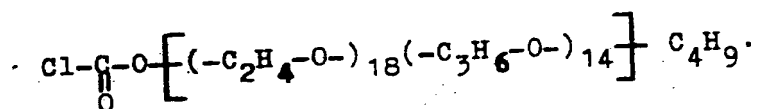
mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4562$.

Beispiel 3

Man löst 97,5g (0,3 Mol) α -(n-Butylamino)-benzyltriäthoxysilan und 33 g (0,33 Mol) Triäthylamin in 300 cm³ wasserfreien Toluols und gibt dazu, während man die Temperatur der Lösung durch Kühlung auf höchstens 40°C begrenzt, tropfenweise 28,4g (0,3 Mol) Chlorameisensäuremethylester. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch eine Stunde lang auf 80°C und filtriert das ausgefallene Ammonsalz nach Erkalten ab. Aus dem Filtrat gewinnt man durch fraktionierte Destillation bei 0,01 Torr zwischen 158 und 163°C den N-n-Butyl-N-(α -triäthoxysilylbenzyl)-carbamidsäuremethylester der Formel

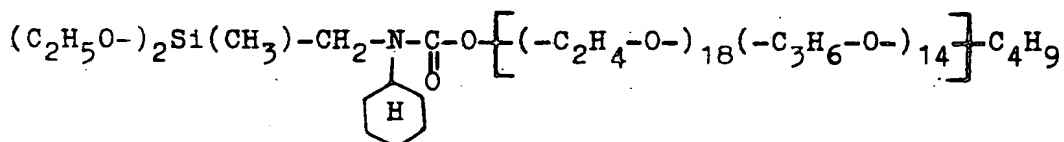
Beispiel 4

Man löst 24,5 g (0,1 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-methyldiäthoxysilan und 13 g (0,13 Mol) Triäthylamin in 100 cm³ Toluol und gibt dazu 174 g (0,1 Mol) eines Chlorameisensäurepolyglykolesters der Formel



Dieses Reaktionsgemisch erhitzt man eine Stunde lang auf 100°C und filtriert es nach seinem Erkalten. Das Filtrat erhitzt man zur Entfernung des Lösungsmittels bei 0,5 Torr bis auf 100°C und erhält als Rückstand ein braunes, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbares Öl, dessen Zusammensetzung der Formel

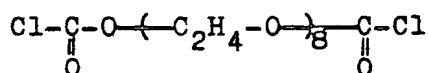
009825/2117



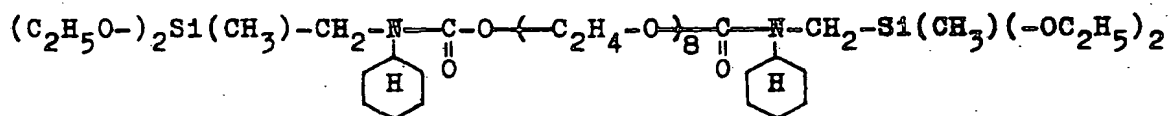
entspricht.

Beispiel 5

Man löst 245 g (1 Mol) N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-methyldiäthoxysilan und 120 g (1,2 Mol) Triäthylamin in 1 Liter Toluol und gibt dazu unter Rühren tropfenweise 275 g (1 Grammäquivalent) des Diesters von Octaäthylenglykol und Chlorameisensäure, im wesentlichen von der Formel



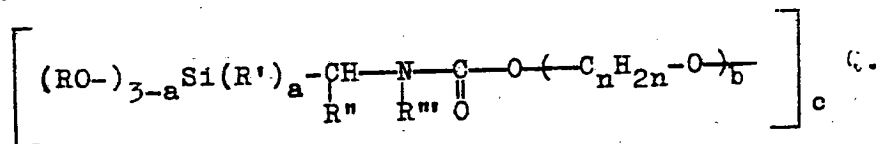
mit einem Chlorgehalt von 12,9 Gewichtsprozent, der in bekannter Weise analog dem Polyglykolester des vorigen Beispiels herzustellen ist. Während der Zugabe des Esters steigt die Temperatur bis auf 74°C. Man erhitzt danach das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluß und filtriert das Ammonsalz nach dem Erkalten ab. Das Filtrat befreit man von flüchtigen Anteilen durch Druckminderung auf 0,5 Torr und Erhitzen bis auf 80°C und gewinnt als Rückstand ein gelbes, klares Öl, das im wesentlichen gemäß der Formel



zusammengesetzt ist.

Patentansprüche

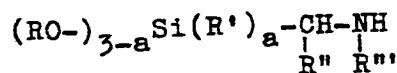
1. Silylsubstituierte Carbamidsäurederivate der Formel



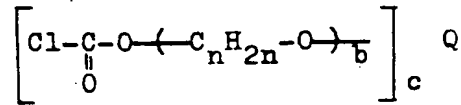
worin an jeder Stelle einer Molekel unabhängig voneinander

- R ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest,
- R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
- R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,
- R''' ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aralkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,
- Q ein ein- bis sechswertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen,
- a = 0, 1, 2 oder 3,
- n = 2, 3 oder 4,
- b = null oder eine der ganzen Zahlen von 1 bis 200,
- c = Wertigkeitszahl von Q.

2. Verfahren zur Herstellung von silylsubstituierten Carbamidsäurederivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aminomethylsilanderivat der Formel



mit einem Chlorameisensäureester der Formel



in Gegenwart eines tertiären Amins bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, umgesetzt.

THIS PAGE BLANK (USPTO

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO,